

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-068374

(43)Date of publication of application : 07.03.1990

(51)Int.Cl.

D06P 5/00
// C09C 1/02
C09C 1/36
C09C 1/48

(21)Application number : 63-219791

(71)Applicant : HISHIDA IWAO

(22)Date of filing : 02.09.1988

(72)Inventor : HISHIDA IWAO

(54) COLORANT FOR MAKING PATTERN ON MOLDED ARTICLE OF THERMOPLASTIC RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title colorant for making patterns, capable of readily forming a spotted pattern and/or flowing water pattern by blending a thermoplastic resin or elastomer to be crosslinked with an organic peroxide with dye or pigment and the organic peroxide.

CONSTITUTION: A thermoplastic resin or elastomer (e. g., high-pressure, moderate-pressure or low-pressure polyethylene) to be crosslinked with an organic peroxide (preferable example, dicumyl peroxide or tributylbenzyl peroxide) as a crosslinking agent is blended with dye or pigment and the organic peroxide to give a blend for a spotted pattern. Further the blend is blended with an ordinary thermoplastic resin free from crosslinking reactivity to give a colorant to form a flowing pattern. Then 5wt.% of the colorant is added to a resin such as polyethylene or methacrylic resin (20,000-150,000 molecular weight), which is molded to give a colored molded article of thermoplastic resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1988,2000 Japanese Patent Office



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-68374

⑬ Int. Cl.⁵

D 06 P 5/00
C 09 C 1/02
1/36
1/48

識別記号

1 2 0 Z
PAC
PAT
PBE

庁内整理番号

7537-4H
7038-4J
7038-4J
7038-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)3月7日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性樹脂成形品の模様現出用着色剤

⑯ 特 願 昭63-219791

⑰ 出 願 昭63(1988)9月2日

⑱ 発 明 者 菱 田 巖 大阪府豊中市服部南町4丁目4番16号
⑲ 出 願 人 菱 田 巖 大阪府豊中市服部南町4丁目4番16号
⑳ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂成形品の模様現出用着色剤

2. 特許請求の範囲

1. 有機過酸化化合物と架橋反応する熱可塑性樹脂又はエラストマーに、染料及び有機過酸化化合物を配合してなる熱可塑性合成樹脂成形品の模様現出用着色剤。

2. 請求項(1)の配合に、更に架橋反応性のない熱可塑性樹脂を添加してなる熱可塑性樹脂成形品の模様現出用着色剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、熱可塑性合成樹脂成形品の表面に模様、特に斑点状及び/又は流れ模様(大理石状)を現出させるための特定着色剤に関する。

(従来の技術)

種々のプラスチック成形品において、性能向上を図るため形状の変化等により特徴を出すことと共に、色彩により特異性を与えることは既に行わ

れてきた。しかし、今迄のところ、熱可塑性樹脂成形品の着色は、製品の種類により差があるが、染料料のみによる単色物が大部分で表面に凹凸を設けて変化させ艶消しを図っている程度といつてよい。

他方、斑点模様を出すことは一部で一般的に知られ、行なわれてきたが、その方法は、例えばアルミ箔及びその着色品を0.5×0.5mm程度にカットした物を使用するか雲母粉の着色品を添加するもの等で、いずれも無機物の着色材を用いる場合が主体である。

しかし、このアルミ箔のカット品は非常に高価であり、また雲母粉は表面強度不足による着色材の剥離ブリードや粒度が不安定となる欠点がある。

また、大理石状の流れ模様を出す方法としては、従来は成形機としてプランジヤ式のものを使用し更に金型のゲートロを大きくすることが必要であり、一般に使われているインラインスクリーナー式のものは使用不可能であつた。

この場合、着色剤としては、①高融点のものを
用い、②成形用樹脂よりMI(メルティンデックス)
の小さい流れの悪い樹脂(勿論架橋性のある樹脂で
はない)でマスターバッチを作り、③上記の様な特
殊な機械を用いて着色や模様現出が行なわれてい
たのであるが、着色や模様の流れ状態をコント
ロールすることは難しいという欠点があった。

また、別法として、二本のスクリューを有する
成形機を用いて金型も二面にし、一方のスクリ
ューで一色を成形した後金型を他方のスクリュー
側に移転し別の色を二重成形する方法がある。い
ずれにしても、着色剤には特異性がなく、ただ成
形方法や成形機の特長性によってかかる模様現出
が行なわれてきたといつてよい。

(発明が解決しようとする課題)

上記の如く、斑点模様現出用着色剤には種々の
問題点があり、他方、一般に使用されているスク
リュー式の成形機では大理石状の流れ模様を呈え
るようなすぐれた着色剤は見当らなかつたのであ
るが、本発明は、この欠点に着目して鋭意検討の

結果完成されたものであつて、その目的とするこ
ころは、特に熱可塑性樹脂成形品に安価でかつ容
易に斑点模様ないし流れ模様を一般成形機で、成
形条件も時に変えることなく現出できる着色剤を
提供することにある。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明の着色剤は、有機酸化物と架
橋反応する熱可塑性樹脂又はエラストマーに、染
顔料と有機過酸化物とを配合したものであり、こ
の配合により主として斑点模様用のものが得られ
るが、更にこの配合に架橋反応性のない通常の熱
可塑性樹脂を適量添加することが出来、この添加
量を調節することにより種々の流れ模様用のもの
を得ることもできる。

そして、この着色剤は、成形用の熱可塑性樹脂
に対して5重量%以内の割合で添加し成形すること
により成形品の表面に模様を現出させることが
できるものである。まず着色剤及びその製造に関
しては、使用される熱可塑性樹脂又はエラスト
マーには、種々のものがあげられるが、その要点

は有機過酸化物と架橋反応性のあることである。

この熱可塑性樹脂又はエラストマーについて
は、分子量が比較的大きく成形用樹脂と同等かそ
れに近いものは主として斑点状模様の現出用に適
し、分子量の低くなる程流れ模様用として適して
いるが、ただこの場合例えば分子量が比較的小さ
いものは、軟化点も低いので取扱いが、成形
温度で分解しないものすなわち樹脂の成形温度は
250℃程であるからそれ以上のものを選ぶ必要があ
る。なお、流れ模様を得るためには、勿論別に後
記するような架橋性のない樹脂を添加する態様も
ある。

以上の着色剤用樹脂又はエラストマーは、単一
重合体(ホモポリマー)共重合体(コポリマー)及び
これらの混合物のいずれの形で也用いられる。

その種類をあげると、例えば、高圧中低圧ポリ
エチレン、エチレン-プロピレンラバー(EPR)、エチ
レン酢ビ共重合体(EVA)、エチレンブタジエンエラ
ストマー等である。

これらの樹脂には、架橋剤として有機過酸化物

が用いられる。この有機過酸化物としては、例え
ば、ケトンパーオキシド類、アルキルパーオキシ
ド類、ハイドロパーオキシド類、ジアルキル
パーオキシド類、アルキルアリールパーオキシ
ド類、パーオキシケタール類、アルキルパーエ
ステル類、パーオキシカーボネート類等があるが
とくにジクミルパーオキシドやトリブチルベン
ジルパーオキシド等が好ましく使用される。

そしてこの架橋剤の使用量により樹脂の架橋度
を調節することができる。一つの例として斑点状
となる着色剤の樹脂と有機過酸化物の比率を示す
と次表(第1表)のとおりである。

第1表

着色剤用 樹脂名	過酸化物の量		備考(樹脂名)
	最大量	最小量	
高圧ポリエチレン	2	0.02	日本ユニカ F-161
中圧ポリエチレン	2	0.02	日本ユニカ M-680
エチレン・プロピレンラバー	2.5	0.02	日本合成ゴム EP-579
エチレン・プロピレン・ダイオキシン	3	0.02	三井ポリケミカル EVA
エチレン・プロピレン・ダイオキシン・ブタジエン	1.5	0.01	旭化成ケミカル A-414
エチレン・プロピレン・ダイオキシン・ブタジエン・スチレン	1.5	0.01	旭化成ケミカル A-414

(注) 洋用過酸化剤
ジクミルバーキサイド

第2表

炭素反応する樹脂	炭素反応 (有機過酸化剤)	炭素反応しない樹脂	
		最大量	最小量
ポリエチレン(F-161)	2%	50	40-50
ポリエチレン(M-680)	2	50	40-50
エチレン・プロピレンラバー(EP-579)	2.5	50	40-50
エチレン・プロピレン・ダイオキシン	3	50	40-50
エチレン・プロピレン・ダイオキシン・ブタジエン	1.5	50	30-50
エチレン・プロピレン・ダイオキシン・ブタジエン・スチレン	1.5	50	30-50
エチレン・プロピレン・ダイオキシン・ブタジエン・スチレン・ブタジエン	1.5	50	30-50

なお、過酸化物の添加量は、最大量以上は無駄であると共に、ロール及び押出機内で液状(ノリ状)となり加工が難しく、最小量以下では全てが相溶し斑点模様を作らない。

次に、染料料についてであるが、プラスチック用として市販されているものが広く使用でき、その使用量は、得ようとする模様等の濃淡により適宜増減できる。

なお、着色剤の製造には、例えば常温で固定の樹脂に、有機過酸化剤及び染料料を添加して加熱ロールエクストローダー等を用い混練した後、10-20メッシュに粉砕又はペレット状にする方法が用いられるが、その際必要に応じて分散剤や無機充填剤を加えることができる。

以上、主として斑点模様現出用着色剤の配合について述べたが、本発明においてはその配合に更に炭素反応性のない通常の熱可塑性樹脂を適量添加することにより流れ模様現出用とすることが出来る。その配合組成例を示すと次表(第2表)のとおりである。

次に、この着色剤を用いて成形品の表面に模様を現出させる方法において、用いる成形用熱可塑性樹脂の種類は軟質及び硬質ポリエチレン、ポリプロピレン、メタクリル樹脂、ABS樹脂、ナイロン系樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリカーボネート樹脂等高分子量(平均分子量20,000-150,000)の一般に成形用として使用される樹脂群である。表示すると第3表のとおりである。

第3表

	MI	分子量	軟化点	成形温度
軟質ポリエチレン	0.3~8	3万以上	70°	150°
硬質ポリエチレン	0.1~6	上より大きい	130°	210°
ポリプロピレン	1.5~15	—	160°	240°
ポリスチレン	16	10万	90°	240°
メタアクリル樹脂	3~6.5	—	110°	250°
ABS樹脂	0.4~3	—	110°	250°
ナイロン6	—	—	220°	240°
ナイロン66	—	—	260°	280°
ポリエチレンテレフタレート	—	2.7万	250°	280°
ポリプロピレンテレフタレート	—	—	180°	240°

そして、模様現出には前記着色剤をこの成形用樹脂に対し5重量%以内の割合で添加して成形するのであるが、ここで5重量%以内にする理由は、前記着色剤は、架橋によつて成形用樹脂に対して相溶性が殆んどないものとなっており、これ以上の量を用いると分離、剝離及び物性劣化をおこすからであるが、5重量%以内の量で使用すると、この剝離現象も起こさず、物性劣化もないのである。

— 11 —

脂に添加するだけで成形できるが、別法として着色剤と成形用樹脂とから着色ペレットを作つた後成形することもできる。

(実施例)

以上実施例により更に本発明を具体的に説明する。

実施例1

高圧ポリエチレン(日本ユニカF-161)に対しジクミルパーオキシドが0.02~2重量%に¹⁰対¹⁰⁰の比率を順次変えて添加し、カーボンブラック、酸化チタン、シヤニンブルー等の原料を10%混合し、加熱ロール180°~220°Cで練つた。冷却後3~5mm角程度に粉碎して着色剤を作つた。この着色剤0.5部白色ドライカラー1部を下記成形用樹脂100部に加えて射出成形し模様現出を行なつた。

— 13 —

る。

この着色剤の成形用樹脂との相溶性の程度により斑点模様になつたり流れ模様になるので、両者の組み合わせを適宜選択することにより模様の調節が容易にできるわけである。

例えば、斑点模様の現出には、成形用樹脂と全く相溶性がなく成形温度で分解溶融しないもので、粒度は10メツシユ~20メツシユで球状よりも鱗片状のものが好ましいが、流れ模様を出すためには、成形用樹脂と多少相溶性があるが大部分(80%~90%)相溶しないものが必要となる。

本発明では、この相溶性の問題は、前記の通り着色剤の製造時の架橋剤及び架橋度(部分架橋か完全架橋か等)を適宜調節することによつて変えることができるようになっていのである。

本発明の模様現出において用いられる好ましい成形方法は、射出成形、ブロー(中空)成形及び押出し成形でいずれも公知の機種を用いて常法で行うことである。

なお、斑点模様だけの場合は着色剤を成形用樹脂

— 12 —

	融点100°	融点100°	融点100°	融点134°	融点132°	融点150°
	M12	M7	M1.5	M5.5	M0.03	M1.0
高圧ポリエチレン	F-312	112	401	2200 T	8500 T	J-340
	三井化成	三井化成	三井化成	三井化成	三井化成	三井化成
	三井化成	三井化成	三井化成	三井化成	三井化成	三井化成
高圧ポリエチレン						
ポリプロピレン						

— 14 —

その結果は、ジクミルパーオキシド 0.2~2% の場合にきれいな小さい斑点模様を現出し、同パーオキシド 0.02~0.2% では斑点と相溶した物との混合状態となつて模様流れが生じた。

実施例 2

中低圧ポリエチレン (日本ユニカ M-680) について実施例 1 と同様な条件で着色剤を作り、射出成形し模様現出を行なつたところ、結果はほぼ実施例 1 同様の傾向を示した。

実施例 3

エチレン-プロピレンラバー (日本合成ゴム EP-579) に対し、ジクミルパーオキシドが 0.02~2.5 重量% になるよう比率を順次変えて添加する以外は実施例 1 と同様な条件で着色剤を作り射出成形し模様現出を行なつたところ、結果は、ジクミルパーオキシド 0.5~2.5% の場合に小さな斑点模様を現出し、同パーオキシド 0.02~0.5% のとき斑点と相溶物との混合状態となり一部模様流れが生じた。

実施例 4

ステアロール樹脂	新日鉄	G-15	ML4	軟化点 101*
	新日鉄	G-32	MS1	軟化点 86*
	新日鉄	H-45	ME	軟化点 94*
ABS樹脂	東レ	500	M4	
		300	ML5	
アクリル樹脂	旭化成	LP-1	MI1	
		50-N	ML2	

その結果は、ジクミルパーオキシド 0.7~1.5% の場合に小さな斑点模様を現出し、同パーオキシド 0.01~0.7% では斑点と相溶した物との混合状態となつた。

実施例 6

エチレンブタジエンエラストマー B (旭化成ソルブレン T-414) に対し、実施例 5 と同様な条件で着色剤を作り、射出成形し模様現出を行なつたところ、結果はほぼ実施例 5 と同様の傾向を示した。

実施例 7

実施例 3 の配合処方各 100 部と顔料 10 部炭酸カルシウムを 100 部、200 部、400 部とそれぞれ添加着色剤を作り、射出成形の結果は、実施例 3 とほぼ

エチレン-酢ビ共重合体 (三井ポリケミカル EVA) に対し、ジクミルパーオキシドが 0.02~3 重量% になるよう比率を順次変えて添加する以外は実施例 1 と同様な条件で着色剤を作り射出成形し模様現出を行なつたところ、結果は、ジクミルパーオキシド 0.6~3% の場合にきれいな斑点模様を現出し、それ以外のときは斑点と一部相溶物との混合状態となり模様流れが生じた。

実施例 5

スチレンブタジエンエラストマー A (旭化成タフブレン A) に対し、ジクミルパーオキシドが 0.01~1.5 重量% になるよう比率を順次変えて添加する以外は実施例 1 と同様な条件で着色剤を作つた。この着色剤 0.5 部白色ドライカラー 1 部を下記成形用樹脂 100 部に加えて射出成形し、模様現出を行なつた。

同様であつた。

実施例 8

実施例 4 の配合処方をもとに実施例 7 の条件で着色剤を作り、射出成形の結果は、実施例 4 とほぼ同様であつた。

実施例 9

高圧ポリエチレン (日本ユニカ F-161) に対し、ジクミルパーオキシド 1 重量%、ポリプロピレン 35 重量% 及び顔料 10 重量% の比率で添加混合し、加熱ロール 180~220°C で練つた後冷却し 3~5mm 角程度に粉碎し着色剤を作つた。実施例 1 で使用したものと同じ樹脂 100 部に着色剤 1 部、顔料 1 部の割合で混合し射出成形し模様現出を行なつた。その結果は、きれいな流れ模様が得られた。

実施例 10

中低圧ポリエチレン (日本ユニカ M-680) に対し、実施例 9 と同様な条件で着色剤を作り、射出成形し模様現出を行なつたところ、実施例 9 とほぼ同様の流れ模様を得た。

実施例 11

エチレンプロピレンラバー(日本合成ゴム EP-579)に対し、ジクミルパーオキシドを1.3重量%の比率で使用する以外は実施例9と同様な条件で着色剤を作り、射出成形し模様現出を行なつたところ、実施例9と同様に流れ模様が得られた。

実施例 12

エチレン酢ビ共重合体(三井ポリケミカル EVA)に対し、ジクミルパーオキシドを1.7重量%の比率で使用する以外は実施例9と同様な条件で着色剤を作り、射出成形し模様現出を行なつたところ、実施例9と同様に流れ模様が得られた。

実施例 13

スチレンブタジエンエラストマー A(旭化成タフブレン A)に対しスチロール樹脂 25重量%をポリプロピレン 35重量%に代えて使用する以外は実施例9と同様な条件で着色剤を作り、射出成形し模様現出を行なつたところ、実施例9と同様に流れ模様が得られた。

実施例 14

スチレンブタジエンエラストマー B(旭化成ソルブレン T)に対し、アクリル樹脂 25重量%をポリプロピレン 35重量%に代えて使用する以外は実施例9と同様な条件で着色剤を作り、射出成形し模様現出を行なつたところ、実施例9と同様に流れ模様が得られた。

代理人 渡 村 略